



1 / 1 OuterPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11310792 A**(43) Date of publication of application: **09.11.1999**(51) Int. Cl. **C11D 1/722**(21) Application number: **10134657**(22) Date of filing: **28.04.1998**(71) Applicant: **LION CORP**(72) Inventor: **YOSHII TORU**  
**SUZUKI KAORU**  
**TODA HARUHIKO**(54) **DETERGENT COMPOSITION**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyglyceryl ether which has a long-chain aliph. group and is excellent in liquidness.

**SOLUTION:** A polyglyceryl ether having a long-chain aliph. group and represented by the formula;  $R^1(OR^2)_t-$

$O-(C_3H_5O)_n-H$  (wherein  $R^1$  is a 6-24C aliph. group;  $R^2$  is a 1-4C alkyl; t is the average degree of polymn. of an oxyalkylene group, being 0-10; and n is the average degree of polymn. of glycerin, being 2-20) is contained, provided the polyglyceryl ether contains a linear polyglyceryl ether component and a branched polyglyceryl ether component in a wt. ratio of (90/10)-(0/100).

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310792

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 1 1 D 1/722

識別記号

F I

C 1 1 D 1/722

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-134657

(22) 出願日 平成10年(1998)4月28日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 吉井 徹

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 鈴木 薫

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 戸田 晴彦

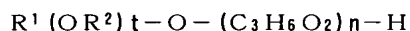
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 長鎖脂肪酸族基を有するポリグリセリルエーテ \*



(式中、 $R^1$ は炭素数6～24の脂肪酸族基を示し、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $t$ はオキシアルキレン基の平均重合度で0～10の数を示し、 $n$ はグリセリンの平均重合度で2～20の数を示す)で表される長鎖脂肪酸族基を有するポリグリセリルエーテルを含有し、か

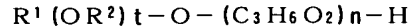
\*ルにおいて、液性にすぐれたものを提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)

(1)

つ該ポリグリセリルエーテル中に含まれる直鎖ポリグリセリルエーテル成分Aと分岐鎖ポリグリセリルエーテル成分Bとの重量比〔A〕／〔B〕が90／10～0／100の範囲にあることを特徴とする洗浄剤組成物。

## 【特許請求の範囲】



(式中、 $R^1$ は炭素数6～24の脂肪族基を示し、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $t$ はオキシアルキレン基の平均重合度で0～10の数を示し、 $n$ はグリセリンの平均重合度で2～10の数を示す)で表される長鎖脂肪族基を有するポリグリセリルエーテルを含有し、かつ該ポリグリセリルエーテル中に含まれる直鎖ポリグリセリルエーテル成分Aと分岐鎖ポリグリセリルエーテル成分Bとの重量比〔A〕／〔B〕が90／10～0／100の範囲にあることを特徴とする洗浄剤組成物。

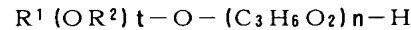
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は長鎖脂肪族基を有するポリグリセリルエーテルを含有する洗浄剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリグリセリン中に含まれる水酸基を介してアルキル基を導入したアルキルポリグリセリルエーテルは知られている(特開昭57-197235号、特開平6-293688号等)。前記特開昭57-19723号公報に記載の方法には、アルキルグリシジルエーテルとグリセリンのアセタール又はケタールとを反応させて、4-(2'-ヒドロキシ-3'-アルコキシ)プロポキシメチル-1, 3-ジオキソランとなし、これを加水分解して2-ヒドロキシ-3-アルコキシプロピル\*



(式中、 $R^1$ は炭素数6～24の脂肪族基を示し、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $t$ はオキシアルキレン基の平均重合度で0～10の数を示し、 $n$ はグリセリンの平均重合度で2～20の数を示す)で表される長鎖脂肪族基を有するポリグリセリルエーテルを含有し、かつ該ポリグリセリルエーテル中に含まれる直鎖ポリグリセリルエーテル成分Aと分岐鎖ポリグリセリルエーテル成分Bとの重量比〔A〕／〔B〕が90／10～0／100の範囲にあることを特徴とする洗浄剤組成物が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)のポリグリセリルエーテルにおいて、その $R^1$ は炭素数6～24、好ましくは8～20の長鎖脂肪族基を示す。この場合の脂肪族基には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基及びアルケニル基が包含される。 $R^2$ は炭素数1～4のアルキレン基を示す。前記 $R^1$ の具体例を示すと、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、 $n$ -ノニル、 $n$ -デシル、 $n$ -ドデシル、 $n$ -トリデシル、 $n$ -オクタデシル、 $n$ -ノナデシル等の直鎖アルキル基；1-メチルペンチル、1-エチルブチル、1-メチルヘキシル、1-メチルヘプチル、1-ブチルヘキシル等の分岐アルキル基；2-オクテニル、4-テトラデセニル、オレイル等

## 【請求項1】 下記一般式(1)

(1)

\*グリセリルエーテルを製造する方法が記載されている。この製品は、その化学構造式からは、ジグリセリンの $\alpha$ -モノアルキルエーテルであり、直鎖構造のものである。一方、前記特開平6-293688号公報には、直鎖構造のポリヒドロキシ化合物にアルキルサルフェートを反応させてポリヒドロキシモノアルキルエーテルを製造する方法が示されている。この方法には、ポリヒドロキシ化合物として直鎖構造のポリグリセリンを用いてポリグリセリンモノアルキルエーテルを製造する方法が包含されるが、この場合のポリグリセリンモノアルキルエーテルも直鎖構造のものである。本発明者らの研究によれば、前記したような直鎖構造のポリグリセリンモノアルキルエーテルの場合、加温下で超音波処理により形成したその水溶液を室温放置すると、その結晶が多量析出し、その液性が非常に悪いことが判明した。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長鎖脂肪族基を有するポリグリセリルエーテルにおいて、液性にすぐれたものを提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、下記一般式(1)

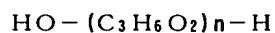
(1)

のアルケニル基等が挙げられる。また、 $R^2$ の具体例を示すと、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン等が挙げられる。前記一般式(1)の $t$ はオキシアルキレンの平均重合度で、0～10の数であるが、0～6であるのが好ましい。前記 $n$ はグリセリンの平均重合度で2～20、好ましくは2～12、より好ましくは2～10の数を示す。

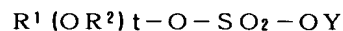
【0006】本発明においては、前記一般式(1)で表される長鎖脂肪族基を有するポリグリセリルエーテル(以下、単にポリグリセリルエーテルとも言う)において、その直鎖ポリグリセリルエーテル成分Aと分岐鎖ポリグリセリルエーテル成分Bとの重量比〔A〕／〔B〕が90／10～0／100、好ましくは85／15～25／75の範囲にあることを特徴とする。直鎖成分Aと分岐鎖成分Bとの重量比が前記範囲にあるポリグリセリルエーテルは、すぐれた液性を示し、水溶性にすぐれ、超音波処理して形成した水溶液を室温放置しても、そのポリグリセリルエーテルの結晶が析出するようなことはない。前記重量比〔A〕／〔B〕が前記範囲より大きくなると、ポリグリセリルエーテルの液性が悪くなる。

【0007】前記一般式(1)のポリグリセリルエーテルは、下記一般式(2)

3



(式中、 $n$ は前記と同じ意味を有する)で表されるポリグリセリンに対し、塩基触媒の存在下、下記一般式 \*



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $t$ は前記と同じ意味を有し、 $\text{Y}$ は塩形成性陽イオンを示す)で表される硫酸エステル塩を反応させることによって製造することができる。

【0008】前記塩形成性陽イオン $\text{Y}$ には、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属の陽イオン；カルシウムやマグネシウム等のアルカリ土類金属の陽イオン；その他の金属の陽イオン（アルミニウムイオン等）、アンモニウムイオン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン等のアルカノールアミンや、トリエチルアミン、ピリジン等の有機アミンから誘導された有機アンモニウムイオン等が包含される。

【0009】前記ポリグリセリンと一般式(2)の硫酸エステル塩との反応において、ポリグリセリンは、硫酸エステル塩に対して過剰量になるように使用され、通常、硫酸エステル塩1モル当り、1.2～10モル、好ましくは1.5～8モルの割合で用いられる。

【0010】前記反応は、塩基の存在下で実施されるが、この場合の塩基には、金属、金属水酸化物、金属硫化物、金属塩、金属アルコキシド等が包含される。前記金属又は金属化合物における金属としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく用いられる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。その他、アルミニウムやチタン、ランタニド系金属等であってもよい。塩基の使用量は、硫酸エステル塩と等モル以上であればよいが、硫酸エステル塩1モル当り、通常、1～2モル、好ましくは1.1～1.8モルの割合である。

【0011】前記反応は、無溶媒下で実施することができるが、必要に応じて各種有機溶媒の存在下で実施することもできる。このような有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素の他、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジメトキシプロパン等のエーテルが挙げられる。

【0012】前記一般式(2)のポリグリセリンと前記一般式(3)の硫酸エステル塩とを反応させて、前記一般式(1)のグリセリルエーテルを製造する場合、先ず、ポリグリセリンに塩基を加えて攪拌下で加熱する。この場合の加熱温度は35～120℃、好ましくは40～80℃である。この工程で水が生成する場合には、その生成水はこれを減圧や窒素ガスフロー等の方法により系外へ除去するのが好ましい。次に、硫酸エステル塩をそのポリグリセリンに加えるが、この場合、硫酸エス

4

(2)

\* (3)

(3)

ル塩は一度に加えることもできるし、複数回に分けて分割添加することもできる。また、その反応温度は60～250℃、好ましくは120～190℃である。反応時間は、3～20時間程度である。反応終了後、反応生成物中の塩基を中和し、必要に応じて塩を除去した後、抽出や再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の精製処理を施して製品とする。また、場合によっては、このような精製処理を施さずに製品とすることもできる。

【0013】前記一般式(1)のポリグリセリルエーテルの具体例を示すと、以下の通りである。ヘキシルジグリセリルエーテル、ジヘキシルジグリセリルエーテル、トリヘキシルジグリセリルエーテル、ヘキシルトリグリセリルエーテル、ジヘキシルトリグリセリルエーテル、ヘキシルテトラグリセリルエーテル、ヘプチルジグリセリルエーテル、ヘプチルトリグリセリルエーテル、ヘプチルテトラグリセリルエーテル、オクチルジグリセリルエーテル、ジオクチルジグリセリルエーテル、オクチルトリグリセリルエーテル、オクチルテトラグリセリルエーテル、オクチルペンタグリセリルエーテル、ノニルジグリセリルエーテル、ノニルトリグリセリルエーテル、ノニルテトラグリセリルエーテル、ノニルペンタグリセリルエーテル、デシルジグリセリルエーテル、デシルトリグリセリルエーテル、デシルテトラグリセリルエーテル、デシルペンタグリセリルエーテル、デシルヘキサグリセリルエーテル、ウンデシルジグリセリルエーテル、ウンデシルトリグリセリルエーテル、ウンデシルテトラグリセリルエーテル、ウンデシルペンタグリセリルエーテル、ウンデシルヘキサグリセリルエーテル、ドデシルジグリセリルエーテル、ドデシルトリグリセリルエーテル、ドデシルテトラグリセリルエーテル、ドデシルペンタグリセリルエーテル、ドデシルヘキサグリセリルエーテル、ドデシルヘプタグリセリルエーテル、ドデシルオクタグリセリルエーテル、トリデシルジグリセリルエーテル、トリデシルトリグリセリルエーテル、トリデシルテトラグリセリルエーテル、トリデシルペンタグリセリルエーテル、トリデシルヘキサグリセリルエーテル、テトラデシルジグリセリルエーテル、テトラデシルトリグリセリルエーテル、テトラデシルペンタグリセリルエーテル、テトラデシルヘキサグリセリルエーテル、ヘプタデシルジグリセリルエーテル、ヘプタデシルトリグリセリルエーテル、ヘキサデシルジグリセリルエーテル、ヘキサデシルトリグリセリルエーテル、ヘキサデシルテトラグリセリルエーテル、ヘキサデシルペンタグリセリルエーテル、ヘキサデシルヘキサグリセリルエーテル、ヘキサデシルヘプタグリセリルエーテル、ヘプタデシルジグリセリル

エーテル、ヘプタデシルテトラグリセリルエーテル、ヘキサデシルジグリセリルエーテル、ヘキサデシルトリグリセリルエーテル、ヘキサデシルペンタグリセリルエーテル、ヘキサデシルヘキサグリセリルエーテル、オレイルジグリセリルエーテル、オレイルトリグリセリルエーテル、オレイルテトラグリセリルエーテル、オレイルペンタグリセリルエーテル、オレイルヘキサグリセリルエーテル、オレイルヘプタグリセリルエーテル、オレイルオクタグリセリルエーテル、ジオレイルテトラグリセリルエーテル、オクチルジグリセリルジオキシエチレンエーテル、デシルトリグリセリル、トリオキシエチレンエーテル、ドデシルジグリセリルトリオキシエチレンエーテル、トリデシルジグリセリルジオキシエチレンエーテル、テトラデシルトリグリセリルトリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルジグリセリルトリオキシエチレンエーテル、オクタデシルトリグリセリルジオキシエチレンエーテル、オレイルトリグリセリルトリオキシエチレンエーテル、オレイルトリグリセリルヘキサオキシエチレンエーテル、オレイルトリグリセリルジオキシプロピレンエーテル等。これらのポリグリセリルエーテルは、単独又は混合物の形態で用いることができる。

【0014】本発明の洗浄剤組成物は、前記したように、直鎖状のポリグリセリルエーテルと分岐鎖状のポリグリセリルエーテルとの混合物からなるものであり、その直鎖成分Aと分岐鎖成分Bとの重量比  $[A] / [B]$  は  $90 / 10 \sim 0 / 100$  である。このようなポリグリセリルエーテルを得る方法としては、ポリグリセリンとしてあらかじめ直鎖成分Aと分岐鎖成分Bとの重量比が調節されたものを用いてポリグリセリルエーテルを合成する方法、あらかじめ製造した直鎖ポリグリセリルエーテルと分岐鎖ポリグリセリルエーテルとを混合する方法、ポリグリセリルエーテルを製造する際の反応条件を調節して反応性生物中の直鎖成分Aと分岐鎖成分Bとの重量比を調節する方法等が挙げられる。

【0015】直鎖成分Aと分岐鎖成分Bとの重量比が調節された前記一般式(1)のポリグリセリルエーテルは、すぐれた界面張力低下能を示し、洗浄剤としての洗浄力が高い上、マイルド性にもすぐれており、しかも他の界面活性剤により生じるタンパク変性を防止する効果を有するため、皮膚、毛髪用洗浄剤である、シャンプー、ボディシャンプー、石ケン等の他、歯磨、洗口剤等の口腔用洗浄剤、野菜、果物、食器用洗浄剤、自動洗浄用洗浄剤、衣料用の固体、液体、ペースト状の洗浄剤等の用途に応用可能な非イオン界面活性剤として最適なものである。

【0016】本発明の洗浄剤組成物において、前記ポリグリセリルエーテルは、必要に応じ、他の界面活性剤と混合して有利に使用される。この場合に併用される界面活性剤の具体例を示すと以下の通りである。

【0017】(陰イオン界面活性剤) アルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキル又はヒドロキシルアルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシル化タウリン、N-アシル化メチルタウリン、N-アシル化グルシン、N-アシル化アスパラギン酸、N-アシル化ザルコシン、N-アシル化グルタミン酸、モノアルキル燐酸エステル塩、アルキルアミドエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸モノグリセライド硫酸エステル塩、アルキルグリセリルエーテル硫酸エステル塩、アルキルポリグリセリルエーテル硫酸エステル塩、アルキルイミノジカルボン酸塩、二級アミド型N-アシルアミノ酸塩、酒石酸アルキルアミド、リンゴ酸アルキルアミド、クエン酸アルキルアミド等が挙げられる。

【0018】(非イオン界面活性剤) アルキル多価アルコールエーテル、ヒドロキシルアルキル多価アルコールエーテル、高級アルコールエトキシレート、高級アルコールエトキシプロポキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、脂肪酸アルカノールアミド、蔗糖脂肪酸エステル、アルキル(ポリ)グリコシド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸2, 3-ジヒドロキシプロピルアミド、脂肪酸ポリオキシエチレンアミド、アルキルアミノオキシド、アルキルアミドアミノオキシド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、メチルあるいはエチルグリコシド、脂肪酸エステル、アシルグルカミド等。

【0019】(両性界面活性剤) アミドアミノ酸型両性界面活性剤、長鎖アルキルジメチルカルボキシメチルベタイン、スルホベタイン、アミドプロピルベタイン、イミダゾリウムベタイン、グリシン型、アラニン型のアミド酸型両性界面活性剤、カルボキシベタイン、スルホベタイン、ホスホベタイン、アミドアミノ酸、イミダゾリウムベタイン系界面活性剤など。

【0020】(カチオン界面活性剤) モノ又はジアルキル四級アンモニウム塩、エーテル基又はエステル基を有するモノ又はジアルキル四級アンモニウム塩、あるいはそれらの塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩等。

【0021】本発明の洗浄剤組成物において、ポリグリセリルエーテルからなる非イオン界面活性剤(X)と他の界面活性剤(Y)とを混合して使用する場合、その混合比率  $(X) / (Y)$  は、重量比で、 $98 / 2 \sim 10 / 90$ 、好ましくは、 $80 / 20 \sim 30 / 70$  である。前記より低い混合比では、非イオン界面活性剤(X)の特徴が十分に発揮できない。非イオン界面活性剤(X)の洗浄剤組成物中への配合量は、洗浄剤の剤形によって異なるが、液状の場合、組成物中の0.5~50重量%、ペースト状の場合、1~70重量%、固型の場合、1~80重量%が好適である。洗浄剤を水に溶解した時のpHは、配合する活性剤の種類、用途により異なるが、好ましい範囲は、シャンプー、ボディシャンプー、台所洗剤では、pH5~8、衣類用洗浄剤では、7~11が好

ましい。前記pH範囲を逸脱すると、皮膚への刺激性、被洗物の損傷の点から好ましくない。更に、業務用、工業用、自動食器洗浄機用等の硬質表面洗浄剤として使用する場合には、アルカリ剤を含有するアルカリ性条件下での使用が好ましい。

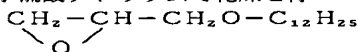
【0022】本発明の洗浄剤組成物には、必要に応じて洗浄剤に配合される公知の補助成分を配合することもできる。この様な補助成分としてはビルダー類、保湿剤、粘度調節剤、防腐剤、抗炎症剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、移染防止剤、抗菌剤、水溶性高分子化合物、水溶性無機塩、pH調節に用いられる有機及び無機化合物、パール光沢剤、色素、香料、酵素、漂白剤等があげられる。

#### 【0023】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 【0024】参考例1〔ドデシルジグリセリルエーテル（界面活性剤A）の合成〕

反応原料としてジグリセリン（阪本薬品工業社製、ジグリセリン801、直鎖成分／分岐鎖成分重量比：76.4／23.6、ジグリセリン純度：90.2％）を用いて以下の合成実験を行った。ジグリセリン6.80kg（36.9mol）を10リットルの四つ口反応器に入れ130℃に加熱撹拌しつつNaOH230g（5.8mol）を加え5時間で溶解した。次いで、反応液の温度を170℃に上げた後、窒素ガスを40分間フローし、次いでドデシル硫酸エステルナトリウム塩1.07kg（3.7mol）を8時間かけて分割添加した。さらに、7時間、180℃で加熱撹拌を行った後、反応混合物を室温に冷却し、酢酸エチルで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で撹拌後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行\*



#### 【0026】参考例3〔直鎖状ドデシルグリセリルエーテル（界面活性剤B）の合成〕

2,2-ジメチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサラン118.9g（900ミリモル）に金属ナトリウム21.5mg（0.9ミリモル）を加え、100℃、30分間加熱、撹拌し、金属ナトリウムを溶解した。次いで参考例2で得たグリシジルドデシルエーテル36.3g（150ミリモル）を80分間で175℃に加熱、撹拌下に滴下する。反応終了後反応液を室温まで冷却した後、エチルエーテルで抽出を行い、エーテル層を飽和食塩水で洗浄後、溶解を留去し油状の反応混合物を得た。更に、この反応混合物に、6N塩酸100mlを加え、80℃、40分間、加熱撹拌を行い、ケタールの加水分解を行った。反応液を室温に冷却後、飽和食塩水を加え、クロロホルムと少量のメタノールで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、硫酸マグネシウムを濾去後、有機溶媒を留

\*った。硫酸ナトリウムを濾去し、得られる残渣より有機溶媒を留去すると、粗生成物754gが得られた。この粗生成物をシリル化した後、ガスクロマトグラフィーで分析を行うと、モノドデシルジグリセリルエーテルが65.4％含有されていることがわかった。（収率40％）。前記実験で得られたモノドデシルジグリセリルエーテルにおいて、その直鎖成分Aと分岐鎖成分Bとの重量比[A]／[B]は、76.4／23.6であった。

#### 【0025】参考例2〔グリシジルドデシルエーテルの合成〕

3リットル四つ口フラスコに、n-ヘキサン（900g）を加え、次いでNaOH（400g、10.0モル）に水（430g）を加えて調製した苛性ソーダ水溶液を加え、さらにテトラブチルアンモニウムクロライド（25g、0.089モル）を加え、60℃に加温し、撹拌を行った。次いでエピクロルヒドリン（370g、4.0モル）を撹拌下に加えた後、ラウリルアルコール（373g、2.0モル）を60℃撹拌下に1時間かけて滴下した。さらに、60℃で6時間撹拌後、反応液を室温まで冷却した。つぎに、飽和食塩水を加えて、有機層を分液した後、飽和食塩水で有機層を洗浄し、次いで無水硫酸ナトリウムで乾燥を行った。有機層より、硫酸ナトリウムを濾去し、得られた溶液より溶媒を留去した後、残渣を減圧蒸留し、121-126℃／0.3mm Torrの留分331g（68％収率）を得た。純度をガスクロマトグラフィーで分析すると95％であった。本留分を更にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し純度99％に精製して、以下に示す式のグリシジルドデシルエーテルを得た。

#### 【化1】

(4)

去し、粗生成物26.3gを得た。更に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200、700g、溶離液クロロホルム／メタノール＝9／1）で分離精製後、ヘキサンより再結晶を行うと、直鎖状のドデシルジグリセリルエーテル5.82gが得られた。

#### 【0027】実施例1

表1に示す界面活性剤試料について、その界面張力低下能（対大豆油）、洗浄性能、蛋白変性防止能及び水溶性の評価を以下の方法に従って行った。

〈界面張力低下能〉KRUS社製自動表面張力測定装置（K12／MK4）を使用して大豆油に対する液液界面張力を測定した。界面活性剤水溶液1mlを気泡を除きながら測定装置の円筒形ガラス管にシリンジで注入した。次に4μLの大豆油を注入し円筒形ガラス管を回転させた。この時に形成された大豆油液滴の短径を測定し、以下の式より界面張力値γを求めた。

9

$\gamma$  (mN/m) =  $3.427 \times 10^{-7} \times \{0.32$  (短径) $\}^3 \times$  (回転数) $^2 \times$  (水と油の密度の差)

○:  $\gamma < 0.5$  mN/m

△:  $0.5 \leq \gamma < 0.5$  mN/m

×:  $\gamma \geq 1.5$  mN/m

〈洗浄性能〉オイルレッドを含んだ人工油脂汚垢を付着させたポリプロピレンカップに、界面活性剤水溶液180ml (活性剤濃度: 0.026wt%) を入れ、回転羽を用いて5分間攪拌洗浄後、溶液を廃棄し、カップを風乾した。カップの汚垢が様に落ちているもの: ○、一部落ちているもの: △、全く落ちていないもの: ×、として洗浄性能を評価した。

〈蛋白変性防止能〉卵白アルブミン水溶液 (濃度 0.02wt%、リン酸緩衝液 [pH7]、810 $\mu$ l) 及び、界面活性剤水溶液 (濃度 0.1wt%、リン酸緩衝液 [pH7]、90 $\mu$ l) をバイアルに入れ、25℃、20時間放置した。ついで0.5 $\mu$ mフィルターで濾過し、液体クロマトグラフィーで分析した。卵白アルブミ \*

10

\* ン水溶液のみを同様の条件で処理し、液体クロマトグラフィーで分析した。これらの結果を用いて以下の式により蛋白変性率を求めた。

【数1】

$$\text{蛋白変性率 (\%)} = \left[ 1 - \frac{\text{活性剤処理後の面積値}}{\text{未処理蛋白の面積値}} \right] \times 100$$

蛋白変性の度合は以下の表示法によって示した。

○: 蛋白変性率1%以下

△: 蛋白変性率1~10%

×: 蛋白変性率10%以上

〈水溶性〉イオン交換水に試料を加え、約60℃での超音波処理により1wt%濃度の試料水溶液を調製した後、これを室温で24時間放置後観察を行った。

○: まったく析出の見られないもの

△: 一部析出の見られるもの

×: 大量に析出の見られるもの

【0028】

【表1】

試料		界面 張力 低下能	洗浄 性能	蛋白 変性 防止	水溶性
No.	外観				
A	ペースト状	○	○	○	○
B	結晶状	○ <sup>*1</sup>	— <sup>*2</sup>	— <sup>*2</sup>	×
C	—	×	×~△	○	○
D	—	×	×	×	○

\*1: モノドデシルジグリセリルエーテル97.5重量%とラウリルエトキシサルフェート2.5重量%

\*2: 不溶性のため測定不能

【0029】なお、表中の試料A~Dの具体的内容は以下の通りである。

A: 参考例1の界面活性剤A

B: 参考例3の界面活性剤B

C: アルコールエトキシレート (C<sub>12</sub>、p=7)

処方例1

(台所用洗浄剤)

(成分)

界面活性剤A	20.0%
ラウリン酸ジエタノールアミド	3.0%
n-ドデシルジメチルアミノオキシド	1.0%
エタノール	1.0%
黄色203号	微量
香料	微量

D: ラウリルエトキシサルフェート (C<sub>12</sub>、p=3)

【0030】次に、参考例1のドデシルジグリセリルエーテル (界面活性剤A) を含む洗浄剤組成物の処方例を以下に示す。

40 【0031】

11

## イオン交換水

上記組成の台所用洗剤 (pH 7.0) を製造した。この台所用洗剤は再汚染防止能が優れており、食器上の汚れ残りもなく、良好な洗浄効果が得られた。また、こ\*

## 処方例 2

(液状石ケン)

(成分)

界面活性剤 A	20.0 (重量%)
ラウリル硫酸エステルナトリウム塩	10.0
香料・乳濁剤	適量
水	残

合計

100.0

上記組成の液体石ケン (pH 7.0) を製造した。この液体石ケンは、使用感にすぐれ、良好な洗浄効果を示した。また、この液状石ケンは皮膚に対する刺激がなく、※

\*の台所用洗剤は使用後の手荒れを感じさせないものであった。

【0032】

※使用後において皮膚に良好な感触を与えるものであった。

【0033】

## 処方例 3

(シャンプー)

(成分)

界面活性剤 A	10.5 (重量%)
ラウリルエトキシ硫酸エステルナトリウム塩	3.5
ココイルジエタノールアミド	2.0
硫酸ナトリウム	1.5
香料・乳濁剤	適量
水	残

合計

100.0

上記組成のシャンプー (pH 6.5) を製造した。このシャンプーは、再汚染防止能が優れており、洗浄効果が高い上、使用中にきしみ感がなく、洗い上がりも良好で★30

★あった。

【0034】

## 処方例 4

(歯磨)

(成分)

第2リン酸カルシウム・2水和物	45.5%
グリセリン	5.0%
ソルビトール	15.0%
カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.0%
界面活性剤 A	0.5%
ラウリル硫酸エステルナトリウム	1.0%
香料・甘味料	適量
イオン交換水	バランス

上記組成の歯磨を製造した。この歯磨は使用時に口腔粘膜への刺激が少なく、洗浄効果が高い上、使用後のスッ

キリ感の良好なものであった。

【0035】

## 処方例 5

(硬表面用洗剤)

(成分)

界面活性剤 A	7.5%
高級アルコールポリオキシエチレン (3) 硫酸エステル Na 塩	3.5%
黄色 203 号	微量



13

香料

イオン交換水

上記組成の硬表面用洗浄剤 (pH 7.0) を製造した。この硬表面用洗浄剤で自動車等の硬表面の洗浄を行った場合は、使用時及び使用後において皮膚に付着したとき \*

処方例 6

(住居用洗浄剤)

(成分)

界面活性剤 A

ポリオキシエチレン (5) ドデシルエーテル

黄色 203 号

香料

イオン交換水

上記組成の住居用洗浄剤 (pH 7.0) を製造した。この住居用洗浄剤は再汚染防止能が優れており、良好な洗浄効果が得られた。また、この住居用洗浄剤は手に付着※

処方例 7

(衣類用洗浄剤 (粒状洗剤))

(成分)

界面活性剤 A

アルキルベンゼンスルホン酸 K 塩

アルコールエトキシレート

ゼオライト

炭酸カリウム

ケイ酸ナトリウム

炭酸ナトリウム

酸素

水分

上記組成の衣類用粒状洗浄剤を製造した。この衣類用粒状洗浄剤は再汚染防止能が優れており、良好な洗浄効果 ★30

処方例 8

(硬質表面用アルカリ性洗浄剤)

(成分)

界面活性剤 A

NaOH

EDTA-4Na

水分

上記組成の硬質表面用アルカリ性洗浄剤を製造した。この硬質表面用アルカリ性洗浄剤は油污れに対して良好な洗浄効果を示した。

【0039】

14

微量

バランス

\*にも不快感を与えないうえ、低濃度で使用した場合も良好な洗浄性を与えるものであった。

【0036】

※した場合も手荒れを感じさせないものであった。

【0037】

★が得られた。

【0038】

40 ものである。

【発明の効果】本発明の洗浄剤組成物は、水溶性にすぐれるとともに、マイルド性にすぐれかつ洗浄力の大きい